

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-239829

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 55/14			B 2 9 C 55/14	
B 3 2 B 27/18			B 3 2 B 27/18	Z
27/36			27/36	
C 0 8 J 5/18	CFD		C 0 8 J 5/18	CFD
C 0 8 K 5/01			C 0 8 K 5/01	

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-85869

(22) 出願日 平成8年(1996)3月13日

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 三宅 徹

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田中 裕之

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 中島 彰二

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74) 代理人 弁理士 伴 俊光

(54) 【発明の名称】 二軸配向ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 磁気記録媒体の高速加工工程にも十分に対応し得る二軸配向ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 ポリエスエルAを主成分とするフィルムであって、その少なくとも一方の表面における突起を形成する粒子の含有量が0.3重量%以下、少なくともその一方の表面の中心線平均粗さRaが0.5nm以上100nm以下、該表面の幅方向の表面突起間隔Smが20μm以下であり、該表面の水に対する接触角が70°以上100°以下であり、かつ、フィルムのプラスチックガイドピンに対する摩擦係数が0.3以下であることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエスエルAを主成分とするフィルムであって、その少なくとも一方の表面における突起を形成する粒子の含有量が0.3重量%以下、少なくともその一方の表面の中心線平均粗さRaが0.5nm以上100nm以下、該表面の幅方向の表面突起間隔Smが20μm以下であり、該表面の水に対する接触角が70°以上100°以下であり、かつ、フィルムのプラスチックガイドピンに対する摩擦係数が0.3以下であることを特徴とする二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項2】 ポリエステルBを主成分とするフィルムの少なくとも片面に、請求項1に記載のポリエステルフィルムを積層してなる二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項3】 ポリエスエルAを主成分とするフィルムがポリエステルBを主成分とするフィルムに共押出により積層されてなり、ポリエステルAを主成分とするフィルムの表面の突起の個数の80%以上がポリエステルの結晶によって形成されていることを特徴とする請求項2に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項4】 ポリエステルAの結晶化指数ΔTcgが10〜60℃の範囲にある請求項1ないし3のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項5】 ポリエスエルAがエチレンテレフタレートを繰り返し単位として85モル%以上含有する請求項1ないし4のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項6】 ポリエスエルAがアルキレングリコールを繰り返し単位として15モル%以下含有する請求項1ないし5のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項7】 ポリエスエルAを主成分とするフィルムに潤滑剤を0.001〜3重量%以下含有することを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項8】 前記潤滑剤が親水性官能基を有する有機化合物を含有することを特徴とする請求項7に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項9】 前記親水性官能基を有する有機化合物が炭素数12以上30以下の高級脂肪酸であることを特徴とする請求項8に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項10】 前記親水性官能基を有する有機化合物がフッ化アルキル基を有することを特徴とする請求項8に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項11】 前記潤滑剤が高級脂肪酸エステルであることを特徴とする請求項8に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

【請求項12】 前記潤滑剤が炭素数10から30の炭化水素であることを特徴とする請求項7に記載の二軸配向ポリエステルフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた易滑性および耐摩耗性を有する二軸配向ポリエステルフィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルフィルムは磁気記録媒体用の支持体として広く使用されている。磁気記録媒体用の支持体としては電磁変換特性を損なわない平滑性ととともに、走行性や製造工程における搬送性、巻き取り性を高めるために高度な易滑性が要求される。この易滑性を得るためにフィルム中に粒子を添加して表面に突起をつくり摩擦を低減する技術はよく知られている（例えば特開昭59-171623号公報）。

【0003】しかし、上記従来の二軸配向フィルムでは、例えば、磁気媒体用途における磁性層塗布、カレンダー工程、あるいは、できたビデオテープ等をダビングしてソフトテープ等を製造する工程等の工程速度の増大に伴い、接触するロールやガイドでフィルム表面に傷がつくという欠点があった。これを解決するためにフィルム中に高級脂肪酸エステルなどの潤滑剤を含有させる技術が知られている（例えば特開昭60-29930号公報）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年ビデオカセットの価格が大幅に下落し、ビデオテープメーカー各社はこれに対応するために、カセットの製造コストを低減するための対策を打ち出してきている。その一つ的手段として、カセットをオールプラスチックにして一体成形にしようとしている。こうなると、これまで、メタルピンが使われていたカセットのガイドピンもポリプロピレンなどのプラスチックに変わることになる。従ってこれまでメタルガイドとフィルムとの間の摩擦摩耗の低減のために取られてきた手法では、かえってフィルムの摩擦を高めたり、逆にプラスチックガイドを摩耗させたりしてしまう。

【0005】本発明の課題は、上記のような問題を解消し、最近の技術要請に対応し得る二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、ポリエスエルAを主成分とするフィルムであって、その少なくとも一方の表面における突起を形成する粒子の含有量が0.3重量%以下、少なくともその一方の表面の中心線平均粗さRaが0.5nm以上100nm以下、該表面の幅方向の表面突起間隔Smが20μm以下であり、該表面の水に対する接触角が70°以上100°以下であり、かつ、フィルムのプラスチックガイドピンに対する

摩擦係数が0.3以下であることを特徴とするものからなる。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、ポリエステルAを主成分とするフィルムの表面における突起形成粒子含有量は、0.3重量%以下であることが必要であり、好ましくは0.2重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下、特に好ましくは実質的には粒子が含有されない。このように、粒子の含有量が少ないことにより、フィルム中に形成されるボイドの量が非常に少ない。従って、高速塗布工程においても脱落する粒子が非常に少ない。

【0008】しかし、粒子の含有量が0.3重量%以下であっても、フィルム表面は適度に粗れていないと、フィルムの搬送性や磁気テープとしたときの走行性が劣化してしまう。また、表面の凹凸はなるべく緻密に形成されていることが望ましい。この表面の緻密さを表す指標として表面突起間隔Smをとると、長手方向(MD)あるいは幅方向(TD)の少なくとも一方で、20 $\mu$ m以下が好ましい範囲であり、さらに好ましくは15 $\mu$ m以下、さらに好ましくは12 $\mu$ m以下である。この突起間隔が、20 $\mu$ mより大きいとフィルム-ダイコータのエッジ間の滑りが悪く、ダイコータによるフィルム削れを起こしやすい。このダイコータによるフィルム削れは、平滑なメタルガイドとフィルムとの間の摺動における摩擦係数を指標とすることができ、該摩擦係数が0.3以下であることがダイコータ削れを起こしにくいことの必要条件である。

【0009】粒子の含有量が少ないにもかかわらず、表面に緻密な凹凸を形成させる一つ的手段としては、ポリエステル結晶によって突起を形成することである。未延伸フィルムに先ず熱処理を施すことにより、未延伸フィルムの特に表面の結晶化が進められ、多数の微細な結晶が生成する。この未延伸フィルムが二軸延伸され、フィルムが二軸に配向されて目標とするフィルム自身の強度が達成されるとともに、結晶とそうでない部分の硬さの差によって、上記微細結晶に起因する均一な微細表面突起が形成される。

【0010】ここで表面突起がポリエステルAの微細結晶からなるものか否かについては、対象となる突起の下を、フィルム厚さ方向に適切な溶媒でエッチングしていき、その突起を形成する起因物が不溶物として残存する場合は、外部から添加された粒子、あるいは、内部析出した粒子とする(I)。不溶物として残存するものが実質的になかった場合は、その突起を形成する起因物は微細結晶であると推定できる(II)。上記の溶媒としては、例えば、フェノール/四塩化炭素(重量比:6/4)の混合溶媒などが好ましく用いられる。この方法で視野を約1mm<sup>2</sup>とした時のIの頻度、IIの頻度を求め、II/(I+II)の値が80%以上である場合が好ま

しい。さらに好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。ただし、表面突起がポリエステルAの微細結晶からなるものか否かの判定法については、上記の方法に限定されるものではなく、適切な方法を選択することができる。

【0011】粒子を添加しないで、このように結晶に起因する突起のみで表面を形成した場合、表面粗さはあまり大きくはならず、表面の中心線平均粗さ(Ra)で100nmが限界である。また、必要に応じて粒子を添加した場合にも、Raが100nmを越えると、磁気テープとした場合に電磁変換特性が劣化する。また、Raの下限は0.5nmであり、これよりRaが小さくなると、フィルムの滑りが悪くなり実用的でない。Raの好ましい範囲としては1nm~80nm、さらに、好ましくは1nm~50nmである。

【0012】本発明におけるポリエステルAは特に限定されないが、エチレンテレフタレート、エチレン2,6-ナフタレート、エチレン $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とする場合に、特に、エチレンテレフタレートを繰り返し単位に85mol%以上含有するポリエステルの場合が好ましい。また、ポリエステルAの結晶化指数 $\Delta Tcg$ が10~60 $^{\circ}$ C、好ましくは10~50 $^{\circ}$ Cの範囲の場合に、本発明の表面形態が得やすく、また、耐電圧性や巻き取り性も一層良好となるので好ましい。

【0013】結晶化指数の小さなポリエステルとしては、結晶核剤効果により結晶化速度の速いポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。結晶核剤効果を高め、結晶性指数 $\Delta Tcg$ が小さいポリエステルの得るためには、エステル交換、重合時に酢酸リチウム、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸あるいはそれらの誘導体、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウムを存在させることが有効である。特に望ましい組み合わせは、酢酸マグネシウムとホスホン酸(またはその誘導体)および酸化アンチモンであり、ホスホン酸(またはその誘導体)としては、フェニルホスホン酸、ジメチルフェニルホスホネートなどがあげられる。また、これらの金属塩やリン化合物はできる限りポリエステル中に分散していることが結晶化速度を高める上で好ましい。ただし、ポリエステルAの製造方法は上記になら限定されるものではない。なお、本発明の目的を阻害しない範囲内で、二種以上のポリエステルの混合しても良い。

【0014】本発明におけるさらに好ましい形態は、ポリエステルBを主成分とするフィルムの少なくとも片面に、上記のポリエステルAを主成分とするフィルムを積層してなる二軸配向積層ポリエステルフィルムである。

【0015】ポリエステルBの種類は特に限定されない。ポリエステルBの結晶性パラメータ $\Delta Tcg$ は、ポ

リエステルAの結晶性 $\Delta T_c$ より大きいと、延伸性に対する影響が小さくなるので好ましい。また、ポリエステルBには、粒子が含有されないことが望ましいが、含有されていてもよい。

【0016】本発明のポリエステルフィルムは、ポリエステルBからなるフィルムの片面にポリエステルAが積層されてなるフィルムであってもよいし、ポリエステルBからなるフィルムの両面にポリエステルAが積層されてなるフィルムであってもよい。ポリエステルAの積層厚さは特に限定されないが、積層厚さが全厚みの30%以下の時にフィルム製膜時の延伸性に対する影響が小さくなるので好ましい。積層厚みの下限は特に限定されないが、20nmが共押し出しによる限界である。

【0017】本発明においては、ポリエステルAの表面における水との接触角を $70^\circ$ 以上にすることがある。このように、フィルム表面を疎水性にしておくことによりフィルム表面がプラスチックガイドと接触した場合にも、凝着力が低く従って摩擦が低い。従って、摩擦耗しにくい。ただし、フィルム表面の疎水性があまり高すぎると、磁気塗料を塗布したときに、ハジキなどの欠陥を発生させやすく好ましくない。ポリエステルAの表面における水との接触角の上限としては $100^\circ$ 好ましくは $95^\circ$ さらに好ましくは $90^\circ$ である。

【0018】ポリエステルAの表面における水との接触角を $70^\circ$ 以上にするための手段としては、テフロンに代表されるような表面エネルギーの低い材質のロールでフィルム表面を圧力をかけながら接触させる、一軸延伸した後あるいは二軸延伸後に親水性官能基を有する有機化合物を塗布する、親水性官能基を有する有機化合物を製膜以前に練り込んでおくなどの方法があるが、親水性官能基を有する有機化合物を製膜以前に練り込む方法はフィルムが繰り返し摩擦を受ける場合にも効果がよく好ましい。

【0019】この場合親水性官能基としてはポリエステル中の水酸基、カルボキシル基と酸塩基的相互作用、あるいは水素結合的な相互作用を持つものであればどのような官能基でもかまわない。官能基の具体例としてはカルボキシル基およびその塩、水酸基、スルホン基およびその塩、リン酸基およびその一つないし二つの水酸基をエステル化したものなどがあげられる。このような有機化合物の具体例としては炭素数12以上30以下の高級脂肪酸（ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸、ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、リノール酸、リノレン酸など）、フッ化アルキル基を有するカルボン酸およびその塩（パーフルオロアルキルカルボン酸塩など）、フッ化アルキル基を有するスルホン酸およびその塩（パーフルオロヘキセニルオキシベンゼンスルホン酸塩など）、フッ化アルキル基を有するリン酸類（パーフルオロアルキルリン酸エステルなど）等があげられる。このような親水性官

能基はイオン結合性が強すぎる（極性が強すぎる）とポリエステルとの相溶性が悪くなる傾向がある。このような場合、ポリエステルに少量のポリアルキレングリコールを共重合する、あるいは練り込んでやると良い。このような場合、ポリアルキレングリコールに若干の導電性があるため、フィルムの表面比抵抗が下がり、フィルム製造工程内、磁気テープ製造工程内で静電的にゴミを吸い付けけないなどのメリットが生じる場合がある。ただし、ポリアルキレングリコールの含有量が高すぎると、フィルムの吸湿性が高くなり、これが弊害となる場合もあるので、ポリアルキレングリコールの含有量は通常は15モル%が上限である。ただし、吸湿性が弊害とならず、高度な導電性を必要とする場合はこの限りではない。また、ポリアルキレングリコールが有効に作用する量の下限は0.01モル%である。

【0020】また、親水性の官能基を持たない化合物でも、カルナバロウなどの高級脂肪酸のエステル類、スクワラン、スクワレンなどの炭素数10ないし30程度の炭化水素類などはフィルム表面の疎水性を高め、水との接触角を $70^\circ$ 以上とする効果を示す。

【0021】これらの有機化合物の含有量は0.001～3重量%の範囲が望ましく、より好ましくは0.005～2.5重量%、さらに好ましくは0.01～2重量%である。この範囲より含有量が少ないと易滑効果が発揮されにくく、またこの範囲より含有量が多いとこれらの化合物がフィルム表面からブリードアウトしてフィルムや磁気材料の製造工程を汚すなどの弊害が生じる場合がある。

【0022】本発明においては、必要に応じて一次粒子径が100nm以下のアルミナやジルコニアなど実質的に突起を形成しない微粒子を添加して、ポリエステルの地肌補強を行ってもよい。ただし、この場合にも添加量はできるだけ少ないことが望ましく、添加量の上限は1重量%とするのが好ましい。

【0023】次に、本発明フィルムの製造方法について積層フィルムの場合を例にとり説明する。ポリエステルBの少なくとも片面にポリエステルAを積層した溶融押出フィルムを、静電印加キャスト法を用いて、冷却金属ロール表面で冷却し、未延伸フィルムを得る。

【0024】次に未延伸フィルムの少なくとも片面に熱処理を施す。ここで未延伸フィルムとは、口金から押し出された直後の冷却固化される前の状態から、冷却固化後、一軸方向にわずかに微延伸（2倍程度まで）されたものまでを指す。この熱処理の目的は、延伸前のフィルム表面を好ましい結晶化度まで結晶性を高めることであり、処理方法としては、①押し出し直後の温度の高いフィルムを徐冷することにより結晶化させる方法、②一旦冷却、固化したフィルムを再加熱して結晶化させる方法、③一軸方向に微延伸させた状態で加熱処理する方法、がある。これらの方法の一つをフィルムの製膜プロ

セスのなかで実施し、目標とする表面形態を得ることができるが、これらの方法を二つ以上併用して、フィルムの製膜プロセスのなかで実施してもよい。

【0025】本目的に沿う表面形態を得るためには、①または②の方法が好ましいが、③の方法を用いても、適切な条件を採用することにより望ましい表面形態を得ることができる。②の処理方法については、特に限定されないが、加熱ロールに巻き付けて熱処理する方法、ロールに巻き付けた状態でロールと接触する反対の面から熱風処理する方法、あるいはロールに巻き付けた状態でロールと接触する反対の面から赤外線ヒータで熱処理する方法、ロール/ロール間で赤外線ヒータで熱処理する方法、ステンタを用いて加熱する方法等があるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。熱処理条件としては、100～240℃の温度下で、0.5～100秒熱処理することが望ましい。より好ましくは、120～220℃で1～50秒の熱処理条件が目標とする表面形態を、フィルムの製膜プロセス中で効率良く得るために望ましい条件である。

【0026】さらにこの未延伸フィルムを公知の方法で二軸延伸、熱固定を行って二軸配向ポリエステルフィルムを得る。この延伸時に、フィルム表面付近に形成された結晶が非晶部よりも硬く変形しにくいいため、表面に突起が形成される。

【0027】延伸方法としては、最初に長手方法、次に幅方向の延伸を行う逐次二軸延伸を用いる事が有効である。長手方向の延伸はポリエステルのガラス転移温度 $T_g$ より10℃以上高い高温で、5000～50000%/分の延伸速度で一度にもしくは数回に分けて3～6倍の範囲で行うことが有効である。また、横方向の延伸は80～160℃の温度で、1000～20000%/分の延伸速度で3～7倍の範囲で行うことが好ましい。また、一旦二軸延伸されたフィルムを少なくとも一方向にさらに延伸してもよいが、延伸後の定長熱処理は170～240℃で0.5～60秒行うのが好ましい。さらに、幅方向の屈折率が大きく、かつ幅方向の突起間隔 $S_m$ の小さなフィルムを得るためには、定長熱処理後、幅方向に5～15%弛緩させながら170～240℃で0.5～60秒弛緩熱処理を施すことが好ましい。

【0028】積層フィルムを製造する好ましい製造方法は、上に記した溶融押出しフィルムを作るとき、2台の押出機からポリエステルA、Bをそれぞれ溶融して供給したものを、2または3層のマニホールドまたは合流ブロックを用いて、ポリエステルBの片面または両面にポリエステルAに積層し、スリット状の口金から溶融押出す方法であるが、合流部分が矩形的合流ブロックを用いて積層する方法が安定性の面から特に好ましい。

【0029】次に、本発明のポリエステルフィルムの前記熱処理方法について、より具体的に説明する。本発明においては、未延伸フィルムの少なくとも片面に熱処理

を施し、その後に二軸延伸する。ここで未延伸フィルムとは、口金から押し出された直後の冷却固化される前の状態から、一軸方向にわずかに微延伸（2倍程度まで）されたものまでを指す。この熱処理の目的は、延伸前のフィルム表面を好ましい結晶化度にて結晶性を高めることである。

【0030】本発明においては、ポリエステルを主成分とする溶融押出しフィルムを、冷却ロール表面で冷却する過程において、ポリエステルAのガラス転移温度 $T_g$ 以上、かつ融解温度 $T_m$ より100℃高い温度（ $T_m + 100℃$ ）以下で、未延伸フィルムを該冷却ロールと接触する反対の面から熱処理し、その後に該未延伸フィルムを二軸延伸することによって、所望の表面突起が形成されるので好ましい。より好ましくは $T_g$ より20℃高い温度（ $T_g + 20℃$ ）以上、かつ $T_m$ より80℃高い温度（ $T_m + 80℃$ ）以下、さらに好ましくは、 $T_g$ より40℃高い温度（ $T_g + 40℃$ ）以上、かつ $T_m$ 以下である。未延伸フィルムを該冷却ロールと接触する反対の面から熱処理する方法としては、熱風または、赤外線ヒータによる輻射熱を用いることができるが、この方法に限定されるものではない。

【0031】前記、冷却ロール表面の表面粗さが0.2S以上で、かつ、10S以下であると、延伸前のフィルム表面を所望の結晶化度にて結晶性を高めることができ好ましい。より好ましくは、該冷却ロール表面の表面粗さが0.3S以上で、かつ、8S以下である。ロール表面の表面粗さが0.2S未満であると、冷却ロールに未延伸フィルムが粘着して好ましくない。また10Sを超える表面粗さでは所望の表面突起が形成されなくなったり、冷却ロール上でフィルムが滑り好ましくない。

【0032】本発明においては、冷却固化した未延伸フィルムを熱処理する場合、その少なくとも片面の表面（または表層）温度が、ポリエステルAの冷結晶化温度 $T_{cc}$ より20℃低い（ $T_{cc} - 20℃$ ）以上、かつ降温結晶化温度 $T_{mc}$ より40℃高い（ $T_{mc} + 40℃$ ）以下で、0.5～100秒保たれるように熱処理し、その後に $T_g$ 以上、かつ $T_{cc}$ より20℃高い（ $T_{cc} + 20℃$ ）温度以下で二軸延伸することによって、所望の表面突起が形成されるので好ましい。より好ましくは、 $T_{cc}$ 以上、かつ $T_{mc}$ 以下で0.5～50秒、さらに好ましくは、 $T_{cc}$ 以上、かつ $T_{mc}$ 以下で0.5～20秒保たれるような熱処理である。

【0033】また次のような製造条件も可能である。未延伸フィルムを一軸方向に微延伸し、複屈折 $0.5 \times 10^{-3} \sim 50 \times 10^{-3}$ とし、次に該微延伸フィルムの少なくとも片面の表面（または表層）温度が、ポリエステルAの冷結晶化温度 $T_{cc}$ より20℃低い（ $T_{cc} - 20℃$ ）以上、かつ降温結晶化温度 $T_{mc}$ より40℃高い（ $T_{mc} + 40℃$ ）以下で0.3～50秒保たれるように熱処理し、その後に $T_g$ 以上、かつ $T_{cc}$ より20℃

高い ( $T_{cc} + 20^{\circ}\text{C}$ ) 温度以下で二軸延伸することによって、所望の表面突起が形成されるので好ましい。より好ましくは、 $T_{cc}$ 以上、かつ $T_{mc}$ 以下で、0.5～20秒、さらに好ましくは、 $T_{cc}$ より $10^{\circ}\text{C}$ 高い ( $T_{cc} + 10^{\circ}\text{C}$ ) 以上、かつ $T_{mc}$ より $20^{\circ}\text{C}$ 低い ( $T_{mc} - 20^{\circ}\text{C}$ ) 以下で、0.5～15秒保たれるような熱処理である。

【0034】熱処理方法については、加熱ロールに巻き付けて熱処理する方法、ロールに巻き付けた状態でロールと接触する反対の面から熱風処理する方法、あるいはロールに巻き付けた状態でロールと接触する反対の面から赤外線ヒータで熱処理する方法、ロール/ロール間で赤外線ヒータで熱処理する方法、ステントを用いて加熱する方法等があるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。ただし、ロールを介在させる熱処理方法においては、ロール表面の材質をポリエステルに対してできるだけ粘着性の低いものを選択することが好ましい。たとえば、ポリエチレンテレフタレートに対しては、シリコーンゴムロールが最適である。また、この熱処理においてフィルムが高温の状態でロールに接する場合、隣り合うロールとロールの間隔はできるだけ短くすることが好ましい。ロールとフィルムの接点から次のロールの接点までの距離がフィルム幅の $1/3$ 以下、好ましくは $1/4$ 以下に設定すると、粘着による表面性の劣化が防げる。

【0035】本発明においては、ポリエステルを主成分とする溶融押出フィルムの少なくとも片面の表面（または表層）温度を、ポリエステルの降温結晶化温度 $T_{mc}$ より $70^{\circ}\text{C}$ 低い温度 ( $T_{mc} - 70^{\circ}\text{C}$ ) 以上、かつポリエステルの降温結晶化温度 $T_{mc}$ 以下で、0.5～20秒保ち、次いで、ガラス転移温度 $T_g$ 以下に冷却し、その後に該未延伸フィルムを二軸延伸することによって、所望の表面突起が形成されるので好ましい。

【0036】熱処理の方法は、前記したように押出直後の温度の高いフィルムを徐冷することにより結晶化させる方法、また、一旦冷却、固化したフィルムを再加熱して結晶化させる方法、また、一軸方向に微延伸させた状態で加熱処理する方法などがあり、これらの方法の一つをフィルムの製膜プロセスのなかで実施し、目標とする表面形態を得ることができるが、これらの方法を二つ以上併用して、フィルムの製膜プロセスのなかで実施してもよい。

【0037】本発明に係わるポリエステルAとしては、好ましくはポリエチレンテレフタレート (PET) が用いられる。このポリエステルAには、実質的に粒子が含まれないことが好ましい。ポリエステルの重合は、重合触媒として三酸化アンチモン、また、 $\Delta T_{cg}$ を低下させ、結晶核剤効果を高めるために、エステル交換触媒としての金属化合物は酢酸塩を用いることが好ましい。酢酸塩としては、特に限定されないが、マグネシウム化

合物を用いることが、本発明の目的を達成するためには特に好ましい。また、PETの重合時に添加されるリン化合物としては、ホスホン酸誘導体を用いることが好ましい。本発明の場合、核剤効果を高めるために、触媒添加量を増大することが望ましいが、添加し過ぎると内部粒子の析出の原因となり、しかもヘイズが大きくなるために好ましくない。マグネシウム化合物として酢酸マグネシウムを用い、ホスホン酸誘導体としてフェニルホスホン酸ジメチルを用いた場合、ポリエステルAを用いて製膜したフィルムの重量に対して酢酸マグネシウム60～200ppm、フェニルホスホン酸ジメチル20～400ppm添加すると良い。但し、ポリエステルAの製造方法としては上記になんら限定されるものではない。

【0038】本発明における二軸配向フィルムは、特に磁気テープの支持体として好適に用いられるが、コンデンサ用フィルム、包装用にも適している。さらに、表面に緻密かつ均一に粗れていることから描画用フィルムや液晶画面に用いられる光拡散フィルムなどにも好適である。

【0039】〔物性の測定方法ならびに効果の評価方法〕本発明の特性値の測定方法ならびに効果の評価方法は次の通りである。

#### (1) フィルム表面の突起個数

2検出方式の走査型電子顕微鏡の走査型電子顕微鏡 [ESM-3200、エリオニクス社製] と断面測定装置 [PMS-1、エリオニクス社製] においてフィルム表面の平坦面の高さを0として走査したときの突起の高さ測定値を画像処理装置 [IBAS2000、カールツァイス社製] に送り、画像処理装置上にフィルム表面突起画像を再構築する。次に、この表面突起画像で突起部分を2値化して得られた個々の突起部分の中で最も高い値をその突起の突起高さとし、これを個々の突起について求める。この測定を場所を変えて500回繰り返し、20nm以上のものを突起とし、突起個数を求めた。また走査型電子顕微鏡の倍率は、1000～8000倍の間を選択する。なお、場合によっては、高精度干渉式3次元表面解析装置 (WYKO社製TOPO-3D、対物レンズ: 40～200倍、高精度カメラ使用が有効) によって得られる高さ情報やピークカウントなどの個数情報を上記SEMの値に読み変えてもよい。また、突起個数に関しては、突起を立体的にとらえるため、フィルムを $82.5^{\circ}$ 傾けて、倍率1万～50万倍で電子顕微鏡 (SEM) による写真を撮影し、100視野測定を行った平均値から突起数を $1\text{mm}^2$ あたりに換算してもよい。その他、原子間力顕微鏡を用いても測定可能である。

#### 【0040】(2) 結晶化パラメータ $\Delta T_{cg}$

パーキンエルマー社のDSC (示差走査熱量計) II型を用いて測定した。DSCの測定条件は次のとおりである。すなわち、試料10mgをDSC装置にセットし、3

00℃の温度で5分間溶解した後、液体窒素中に急冷する。この急冷試料を10℃/分で昇温し、ガラス転移点 $T_g$ を検知する。さらに昇温を続け、ガラス状態からの結晶化発熱ピーク温度をもって冷結晶化温度 $T_{cc}$ とした。 $T_{cc}$ と $T_g$ の差( $T_{cc}-T_g$ )を結晶化パラメータ $\Delta T_{cg}$ と定義する。

#### 【0041】(3) 積層厚さ

透過型電子顕微鏡(日立製H-600型)を用いて、加速電圧100kVで、フィルム断面を、超薄切片法( $RuO_4$ 染色)で観察し、その界面をとらえ、その積層厚さを求める。倍率は、判定したい積層厚さによって選ぶことが通常であり、特に限定されないが、1万~10万倍が適当である。

#### 【0042】(4) 水との接触角

20℃、50%RHの条件下で、マイクロメータを用いてフィルム表面に純水を滴下し水滴とフィルム表面のなす接触角を接触角計CA-D型(協和界面科学社製)で測定した。

#### 【0043】(5) 耐削れ性

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものをテープ高速走行性試験器((株)横浜システム研究所製TBT300)を使用して、ポリプロピレン製ガイドピン上を一回走行させる。ガイドピン出側のフィルムの張力を90g、ガイドピンに対するフィルムの巻き付け角:60°、走行速度250m/秒で90m走行させた後、ガイドピン上に付着した白粉量を下記評価基準により評価した。

5点: 粉の付着がほとんど見られない。

3点: 粉の付着が見られるが、フィルムに深い傷をつける程ではない。

1点: 粉の付着が全面に見られ、削れ粉の塊がさらにフィルムに深い傷をつけている。

(これらの中間の状態をそれぞれ4点、2点とした。)

#### 【0044】(6) 摩擦係数(フィルム-プラスチックガイドピン間)

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものをテープ走行性試験器((株)横浜システム研究所製SFT700)を使用して、ポリプロピレン製ガイドピン上を繰り返し走行させる。フィルムの一端に100gの荷重を掛け、他方の端をロードセルに接続する。巻き付け角90°、走行速度3.3cm/秒で50パス走行させた後のロードセルにかかる荷重( $T_i$ )を読み取り、摩擦係数を次式(オイラーの式)に従い算出した。

$$\text{摩擦係数 } \mu k = (2/\pi) \ln(T_i/100)$$

#### 【0045】(7) 表面粗さパラメータ $R_t$ 、 $R_a$ 、 $S_m$

(株)小坂研究所製の高精度薄膜段差測定器ET-10を用いて測定した。条件は下記のとおりであり、20回の測定の平均値をもって値とした。これらの測定は、フィルムの幅方向に触針を走査して行った。

- ・触針先端半径 : 0.5  $\mu m$
- ・触針荷重 : 5 mg
- ・測定長 : 1 mm
- ・カットオフ : 0.08 mm
- ・触針スピード : 4  $\mu m/sec$

なお、 $R_t$ 、 $R_a$ 、 $S_m$ の定義は、例えば、奈良治郎著「表面粗さの測定・評価法」(総合技術センター、1983)に示されているものである。

#### 【0046】(8) 粒子の含有量

ポリエステルは溶解し粒子は溶解させない溶媒を選択し、粒子をポリエステルから遠心分離し、粒子の全体重量に対する比率(重量%)をもって粒子含有量とする。場合によっては赤外分光法、二次イオン質量分析(SIMS)による測定も有効である。

#### 【0047】

【実施例】次に本発明を実施例に基づいて説明する。

#### 実施例

ポリエステルAとして、常法により重合したポリエチレンテレフタレート(重合触媒: 酢酸マグネシウム0.2重量%、三酸化アンチモン0.03重量%、リン化合物としてジメチルフェニルホスホネート0.70重量%を用いた。)を各種潤滑剤とともに、ベント式の二軸混練押出機を用いて練り込み、ポリエチレンテレフタレートのマスタベレットとしたものを用いた(固有粘度: 0.60、融点: 258℃、 $\Delta T_{cg}$ : 50℃)。

【0048】また、ポリエステルBとして、酢酸マグネシウム0.06重量%、三酸化アンチモン0.008重量%、トリメチルホスフェート0.02重量%を用いて、常法により重合したポリエチレンテレフタレートを用いた(固有粘度: 0.62、融点: 259℃、 $\Delta T_{cg}$ : 84℃)。ポリエステルA、Bともに不活性粒子は含有しない。

#### 【0049】実施例1

潤滑剤としてステアリン酸をポリエステルAに対して1重量%含有させた。ポリエステルA、Bのベレットを、180℃で3時間乾燥後、それぞれ2台の押出機に供給し、290℃で溶解し、3層用の矩形の合流ブロック(フィードブロック)で、合流積層しA/B/Aの層構成を持つフィルムとした。公知の押出機を用いて、290℃で溶解押出しを行い、静電印加キャスト法を用いて、表面温度30℃のキャストドラム上に巻き付けて、冷却、固化し、未延伸フィルムを作った。この未延伸フィルムを150℃に加熱したシリコンロール上で8秒熱処理したのち、熱処理後フィルムを、温度90℃にて、長手方向に3.4倍延伸し、さらに公知のステータを用いて、延伸速度2000%/分で、95℃で、幅方向に3.5倍延伸し、さらに定長下で210℃にて5秒間熱処理を行い、厚さ10 $\mu m$ の二軸配向フィルムを得た。このとき積層部の厚さはそれぞれ1 $\mu m$ とした。



## 【0050】実施例2、3

実施例1において、潤滑剤として、それぞれパーフルオロヘキセニルオキシベンゼンスルホン酸リチウム、パーフルオロアルキルリン酸エチルエステルを用いた以外は全て実施例1と同様にして、A/B/A3層構成の積層フィルムとした。

## 【0051】実施例4

実施例1において、潤滑剤として、パーフルオロヘキセニルオキシベンゼンスルホン酸リチウム、ポリエステルAとしてポリエチレングリコール（分子量約8000）を10モル%共重合したものを用いた他は全て実施例1に準じてフィルムを調製した。

## 【0052】実施例5

実施例1のポリエステルAに対し、エチレングリコール中に平均一次粒径20nmの $\delta$ アルミナ粒子を分散させ、ポリエステルAの重合時に添加したものを用いた以外は全て実施例1に準じてフィルムを調製した。積層部のアルミナの含有量は0.2重量%となるように調整した。

## 【0053】実施例6

実施例1のポリエステルAに対し、エチレングリコール中に平均粒径1.1 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子を分散させ、ポリエステルAの重合時に添加したものを用いた以外は全て実施例1に準じてフィルムを調製した。積層部の炭酸カルシウムの含有量は0.25重量%となるように調整した。

## 【0054】比較例1

実施例1において、潤滑剤を含有させない以外は全て実

施例1に準じてフィルムを調製した。

## 【0055】比較例2

ポリエステルAのかわりに、エチレングリコール中に平均粒径0.3 $\mu$ mのコロイダルシリカ粒子を分散させ、ポリエステルBの重合時に添加したものを用い、積層厚みを0.3 $\mu$ mとした以外は実施例1と同様にしてフィルムを調製した。このとき積層部におけるコロイダルシリカの濃度は4%とした。ポリエステルBが積層部の主成分であるため、積層部の結晶化速度が小さく、実施例1のように熱処理を加えたが、フィルム表面の突起はほとんどコロイダルシリカ粒子によるものであった。

## 【0056】比較例3

実施例1において、未延伸フィルムのシリコンロール上での熱処理条件を130℃、4秒とした以外は、実施例1に準じてフィルムを調製した。この熱処理条件では、結晶の形成が不足であり、実施例のような緻密な突起が形成されなかった。

## 【0057】比較例4

実施例4においてベヘン酸をポリエステルAに対して10%含有させた以外は全て実施例4に準じてフィルムを調製した。

【0058】上記実施例、比較例において調製されたフィルムを前記の評価法に従って評価した結果を表1に示す。本発明の範囲に属するフィルムは、いずれも比較例に対して耐削れ性において優れていることが分かる。

## 【0059】

【表1】

	突起形成粒子含有量 (重量%)	表面粗さ			接触角 (°)	$\Delta T_{cg}$ (°C)	摩擦係数	耐削れ性 (点数)
		Ra (nm)	Rt (nm)	Sm ( $\mu$ m)				
実施例1	—	22	260	9	76	48	0.23	5
実施例2	—	25	280	7	75	51	0.25	4
実施例3	—	26	240	9	74	52	0.27	4
実施例4	—	21	310	11	81	49	0.24	4
実施例5	—	23	280	8	76	50	0.22	4
実施例6	0.25	26	315	8	76	51	0.21	4
比較例1	—	22	260	10	65	48	0.38	2
比較例2	4	32	350	9	76	71	0.23	1
比較例3	—	1.5	76	25	74	50	0.33	2
比較例4	—	29	290	12	105	59	0.42	1

## 【0060】

【発明の効果】本発明の二軸配向ポリエステルフィルム

によれば、含有粒子に頼ることなくポリエステルAの結晶化を利用してフィルム表面に特定個数以上の微細突起



を形成するとともに、表面粗さパラメータRa、およびSmの値を特定範囲とし、フィルム表面の水との接触角、プラスチックガイドとの摩擦係数を特定範囲とした

ので、磁気テープの塗布工程においてフィルム表面が削れにくいという効果が得られ、最近の高速加工工程にも十分に適応することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08K 5/02			C08K 5/02	
C08L 67/02	KJT		C08L 67/02	KJT
G11B 5/704			G11B 5/704	
// B29K 67:00				
B29L 7:00				
9:00				
C08L 67:00				

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**